

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-363301

(43) 公開日 平成4年(1992)12月16日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 B 31/12		7624-4C		
D 2 1 H 17/28		7199-3B	D 2 1 H 3/28	

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 7 頁)

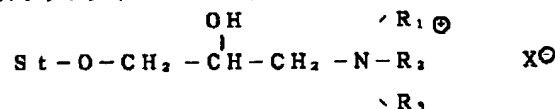
(21) 出願番号	特願平3-191361	(71) 出願人	000227272 日澁化学株式会社 大阪府大阪市淀川区三津屋北3丁目3番29号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月25日	(72) 発明者	上田 隆 大阪市淀川区三津屋北3丁目3番29号 日澁化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 変性澱粉、その製造方法及びそれを用いた製紙用サイズ剤

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 下記の式で表わされる変性澱粉を、アルケニル無水コハク酸、アルキルケテンダイマー、アルキルケ\*

\*テンダイマー誘導体及び無水ステアリン酸から選ばれる中性抄紙用サイズ剤に添加することを特徴とする製紙用サイズ剤。



ただし、式中、Stは澱粉分子、R<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、 $\text{-(H)}$ 、 $\text{-(O)}$ 、 $\text{-CH}_2\text{-(O)}$ より選ばれる基、R<sub>2</sub>はCH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、 $\text{-(H)}$ 、 $\text{-(O)}$ 、 $\text{-CH}_2\text{-(O)}$ より選ばれる基、R<sub>3</sub>は $\text{-(H)}$ 、 $\text{-(O)}$ 、 $\text{-CH}_2\text{-(O)}$ より選ばれる基、X<sup>⊖</sup>はアニオンを示す。

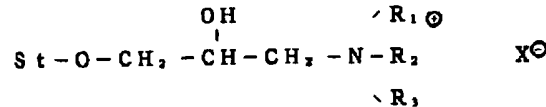
【効果】 本発明の変性澱粉を添加したサイズ剤は乳化

安定性がよく、極めて高いサイズ効果がある。

【特許請求の範囲】

\* 【化1】

【請求項1】 化1で表わされる変性澱粉。

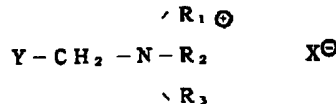


ただし、式中、Stは澱粉分子、R<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、 $\text{--}\langle\text{H}\rangle\text{--}$ 、 $\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}$ 、 $\text{--CH}_2\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}$ より選ばれる基、R<sub>2</sub>はCH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、 $\text{--}\langle\text{H}\rangle\text{--}$ 、 $\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}$ 、 $\text{--CH}_2\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}$ より選ばれる基、R<sub>3</sub>は $\text{--}\langle\text{H}\rangle\text{--}$ 、 $\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}$ 、 $\text{--CH}_2\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}$ より選ばれる基、X<sup>⊖</sup>はアニオンを示す。

【請求項2】 該変性澱粉のカチオン化の置換度 (D. S.) が0.01~0.2でその平均分子量が5000~50000、30℃における糊液粘度が20%水溶液において10~1000センチボイズである請求項1記載の変性澱粉。

※【請求項3】 澱粉に化2で表わされる化合物をアルカリ触媒を用いて反応させることを特徴とする変性澱粉の製造方法。

【化2】

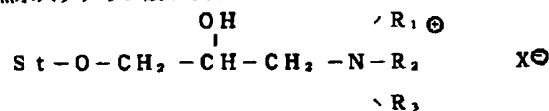


ただし、式中、Yは $\text{CH}_2\text{--CH--}$  (Mはハロゲン原子) 又は  $\text{CH}_2\text{--CH--}$   $\begin{array}{c} \text{O} \end{array}$   $\begin{array}{c} \text{OH} \end{array}$   $\begin{array}{c} \text{M} \end{array}$ 、R<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、 $\text{--}\langle\text{H}\rangle\text{--}$ 、 $\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}$ 、 $\text{--CH}_2\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}$ より選ばれる基、R<sub>2</sub>はCH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、 $\text{--}\langle\text{H}\rangle\text{--}$ 、 $\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}$ 、 $\text{--CH}_2\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}$ より選ばれる基、R<sub>3</sub>は $\text{--}\langle\text{H}\rangle\text{--}$ 、 $\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}$ 、 $\text{--CH}_2\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}$ より選ばれる基、X<sup>⊖</sup>はアニオンを示す。

【請求項4】 化3で表わされる変性澱粉を、アルケニル無水コハク酸、アルキルケテンダイマー、アルキルケテンダイマー誘導体及び無水ステアリン酸から選ばれる★30

★中性抄紙用サイズ剤に添加することを特徴とする製紙用サイズ剤。

【化3】



ただし、式中、Stは澱粉分子、R<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、 $\text{--}\langle\text{H}\rangle\text{--}$ 、 $\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}$ 、 $\text{--CH}_2\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}$ より選ばれる基、R<sub>2</sub>はCH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、 $\text{--}\langle\text{H}\rangle\text{--}$ 、 $\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}$ 、 $\text{--CH}_2\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}$ より選ばれる基、R<sub>3</sub>は $\text{--}\langle\text{H}\rangle\text{--}$ 、 $\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}$ 、 $\text{--CH}_2\text{--}\langle\text{O}\rangle\text{--}$ より選ばれる基、X<sup>⊖</sup>はアニオンを示す。

【請求項5】 該変性澱粉がそのカチオン化の置換度 (D. S.) が0.01~0.2であると共に、エーテル化及び/又はエステル化することにより部分的にノニオン化した糊化開始温度が20~70℃、平均分子量が5000~50000、30℃における糊液粘度が20%水溶液において10~1000センチボイズである請求項3記載の製紙用サイズ剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規変性澱粉とそれを用いた中性抄紙用サイズ剤に関し、さらに詳しくは、乳

40 化安定性が良好である中性抄紙用サイズ剤に関する。【0002】

【従来の技術】 製紙工業界において中性抄紙サイズが確立されつつある。中性サイズ剤の使用は紙の耐久性を増すという点で好ましいばかりでなく、経済的にも有利である。すなわち、ロジン系サイズ剤は石油樹脂サイズと共に硫酸バンドを用いて酸性で抄紙されているが、酸性抄紙系では填量として安価な炭酸カルシウムが分解、発泡するため使用できないが、中性抄紙系では使用できる。高充填により繊維原料を減少することができると

50 か、機械のさびも防げる等の利点が挙げられている。中

4

\*短いために、反応性サイズ剤に対する充分な乳化安定性が得られないという問題点がある。

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の問題点を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、カチオン化澱粉のカチオン性を発現するアミノ基の窒素原子にフェニル基、ベンジル基及び／又はシクロヘキシル基を結合させることにより、反応性サイズ剤に対する乳化安定性が改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、化4で表わされるカチオン変性澱粉は大きな疎水基をもつために澱粉本来の親水性により強い乳化性を示す。従って、反応性サイズ剤の乳化安定性が良好な分散液が得られるのである。

【化4】

• R. ④



ただし、式中、Stは澱粉分子、 $R_1$ はH、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{O}$ 、 $-\text{CH}_2-$ より選ばれる基、 $R_2$ は $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{O}$ 、 $-\text{CH}_2-$ より選ばれる基、 $R_3$ は $-\text{H}$ 、 $-\text{O}$ 、 $-\text{CH}_2-$ より選ばれる基、 $X^\ominus$ はアニオンを示す。

30

41

2-ヒドロキシプロピルエチルベンジルアミノクロライド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルエチルシクロヘキシルアミノクロライド、2, 3-エポキシプロピルジフェニルアミノクロライド、2, 3-エポキシプロピルジベンジルアミノクロライド、2, 3-エポキシプロピルジシクロヘキシルアミノクロライド、2, 3-エポキシプロピルメチルフェニルアミノクロライド、2, 3-エポキシプロピルメチルベンジルアミノクロライド、2, 3-エポキシプロピルメチルシクロヘキシルアミノクロライド、2, 3-エポキシプロピルエチルフェニルアミノクロライド、2, 3-エポキシプロピルエチルベンジルアミノクロライド、2, 3-エポキシプロピルエチルシクロヘキシルアミノクロライド、等の3級アミン塩が挙げられる。

【0006】本発明に使用され得る澱粉原料としては、例えば、小麦澱粉、馬鈴薯澱粉、トウモロコシ澱粉、甘藷澱粉、タピオカ澱粉、サゴ澱粉、米澱粉、モチトウモロコシ澱粉、高アミロース含量トウモロコシ澱粉等の未処理澱粉、またはこれらのエーテル化、エステル化、酸化、酸処理化等を行ったものも挙げられる。

【0007】本発明のカチオン変性澱粉のカチオン化法は、通常のカチオン化剤の反応と同様に行なわれる。すなわち、アルカリ触媒存在下の澱粉懸濁液に上記のカチオン化剤を滴下して反応を行う。反応温度は澱粉の糊化開始温度以下、好ましくは30℃以上、pH10.5以上、好ましくはpH11以上で行なわれる。必要ならば、適量の硫酸ナトリウムの存在下で反応を行ってもよい。反応後、公知の方法により、水洗、脱水、乾燥することにより、本発明の変性澱粉を得ることができる。また、適当な混合または捏和装置を用いて、アルカリ触媒の存在下、上記のカチオン化剤と澱粉を2~50%の水分で混合、加熱することにより反応を行なうことができる。

【0008】このカチオン化の度合は置換度として表わし(無水グルコース残基1モル当り置換基D. S. モル) D. S. = 0.01~0.2、好ましくは、0.015~0.07が良い。糊化開始温度は20~70℃が良い。ここに糊化開始温度とは、澱粉の15%(W/V)水懸濁液450gをアミログラフ(ブラバンダー社製二枚翼パドル式、メジャーリングヘッド:700cmg、回転数:75rpm、温度上昇:1.5℃/分)に付した際に、アミログラフの基線から立ち上る処の温度をいう。当該カチオン変性澱粉は高い糊液の安定性が求められる。上記カチオン化によってもかなりの安定性ははかれるのであるが、より安定な糊液が要求される時には、カチオン化すると共にグルコースの水酸基をエーテル化及び/又はエステル化することにより部分的にノニオン性の官能基に置換する必要がある。また、この処理により乳化安定性が増すと共に、紙力強度が増加することも判明した。澱粉のエーテル化、エステル化は常法に

従ってなされるが、例えば、エーテル化澱粉として、ジメチル硫酸やヨウ化メチルと反応させた澱粉メチルエーテル、塩化アリルと反応させた澱粉アリルエーテル、アクリロニトリルと反応させた澱粉シアノエチルエーテル、アクリルアミドと反応させた澱粉カルバモイルエチルエーテル、エチレンオキシドと反応させた澱粉ヒドロキシエチルエーテル、プロピレンオキシドと反応させた澱粉ヒドロキシプロピルエーテル、ブチレンオキシドと反応させた澱粉ヒドロキシブチルエーテル等が挙げられる。また、エステル化澱粉として、脂肪酸、プロピオン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸と反応させた澱粉脂肪酸エステル、澱粉プロピオン酸エステル、澱粉ラウリン酸エステル、澱粉ミリスチン酸エステル、澱粉パルミチン酸エステル、澱粉ステアリン酸エステル、無水酢酸や酢酸ビニルと反応させた澱粉酢酸エステル等が挙げられる。これらの処理により、カチオン化すると共に、エーテル化及び/又はエステル化することにより部分的にノニオン化した澱粉は安定性が向上し、糊化開始温度が低下する。その糊化開始温度は20~70℃、好ましくは30~55℃である。

【0009】また、当該中性抄紙用サイズエマルジョンを高濃度にするためには、カチオン性澱粉誘導体を低分子化しなければならない。この低分子化の方法としては、鉱酸によって酸加水分解する方法、酸化剤により酸化すると共に分子の切断を行う方法、澱粉分解酵素により酵素分解する方法、熱、超音波、放射線等によって物理的に分子の切断を行う方法等が挙げられる。このときの分子量は5000~50000、好ましくは8000~30000で、粘度は20重量%水懸濁液を85℃以上10分間湯浴中で加熱糊化し、30℃迄冷却後、B型回転粘度計で測定したとき10~1000センチポイズ、好ましくは20~700センチポイズである。

【0010】本発明の製紙用サイズ剤は主成分としての前記反応性サイズ剤の有効成分に対し、乳化安定剤としてのカチオン性澱粉誘導体を10~150%添加してエマルジョン化することにより得られる。本発明の反応性サイズ剤として好適に用いられるものとして、アルケニル無水コハク酸、アルキルケテンダイマー、アルキルケテンダイマー誘導体、無水ステアリン酸等を挙げることができる。本発明の中性抄紙用サイズエマルジョンの濃度は5~60%、好ましくは10~40%である。本発明の中性抄紙用サイズ剤は、もし必要ならばリグニンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリン酸アミド等の界面活性剤、ポリビニルアルコール、アクリルアミド系ポリマー等の水溶性高分子を添加してもよい。かくして得られるサイズ剤は、パルプスラリー中に添混し内添用サイズ剤として、またシート表面に添加し表面サイズ剤としても使用できる。

【0011】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。

#### 実施例1

水130部、水酸化ナトリウム2部、硫酸ナトリウム50部にタピオカ澱粉100部を添加し、次に3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(40%水溶液)13部を加え、3%水酸化ナトリウム水溶液でpH11に保ちながら40℃で5時間反応する。5時間後、プロピレンオキシド3部を加え40℃で6時間反応する。反応終了後、30℃まで温度を下げ、次亜塩素酸ナトリウム(有効塩素量14%)30部を加え1時間反応する。反応終了後、希塩酸でpH4.5に中和し脱水、水洗、乾燥してカチオン変性澱粉を得た。得られた澱粉のカチオン性基の置換度(D. S.)=0.03、糊化開始温度49℃、粘度は20%、30℃で42センチボイズであった。

#### 【0012】実施例2

実施例1においてタピオカ澱粉をコーンスターチに3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライドを2, 3-エポキシプロピルジフェニルメチルアンモニウムクロライドにした以外は実施例1と同様にしてカチオン変性澱粉を得た。得られた澱粉のカチオン性基の置換度(D. S.)=0.03、糊化開始温度50℃、粘度は20%、30℃で48センチボイズであった。

#### 実施例3

実施例1においてタピオカ澱粉を馬鈴薯澱粉に3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライドを3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルジメチルシクロヘキシルアンモニウムクロライドにした以外は実施例1と同様にしてカチオン変性澱粉を得た。得られた澱粉のカチオン性基の置換度(D. S.)=0.025、糊化開始温度49℃、粘度は20%、30℃で46センチボイズであった。

#### 実施例4

水130部、水酸化ナトリウム1.8部、硫酸ナトリウム50部の溶液にタピオカ澱粉100部を加え、アクリロニトリル8部添加し、40℃で8時間反応する。次に3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリベンジルアンモニウムクロライド10部を加え、3%水酸化ナトリウムでpH11.5に保ちながら40℃で6時間反応する。これに35%過酸化水素水18部を加え4時間反応する。反応終了後、希塩酸でpH4.5に中和し脱水、水洗、乾燥してカチオン変性澱粉を得た。得られた澱粉のカチオン性基の置換度(D. S.)=0.02、糊化開始温度50℃、粘度は20%、30℃で100センチボイズであった。

#### 実施例5

コーンスターチ100部に水8部、メタノール8.2部、50%水酸化ナトリウム2部の混合溶液を加え、分

散後エチレンオキシド10部を加え、38℃で10時間反応する。10時間後、水120部の中に反応物を投入し温度を43℃まで上げ3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリフェニルアンモニウムクロライド8部を加え、3%水酸化ナトリウム水溶液でpH11に保ちながら5時間反応する。反応後、希塩酸でpH5まで下げ20%塩酸18部を加えて、40℃で15時間反応した後、3%水酸化ナトリウム水溶液でpH4.5に中和し、脱水、水洗、乾燥してカチオン変性澱粉を得た。得られた澱粉のカチオン性基の置換度(D. S.)=0.02、糊化開始温度49℃、粘度は20%、30℃で80センチボイズであった。

#### 実施例6

水130部、水酸化ナトリウム1.5部、硫酸ナトリウム50部に酸化澱粉100部を添加し、次に2, 3-エポキシプロピルジベンジルアミノクロライド10部を加え、3%水酸化ナトリウム水溶液でpH11.2に保ちながら40℃で5時間反応する。反応液を30℃まで下げて、希塩酸でpH8~9に調整後、酢酸ビニル6部を加え30℃、pH8~9で10時間反応させる。反応終了後、希塩酸でpH4.5に中和し脱水、水洗、乾燥してカチオン変性澱粉を得た。得られた澱粉のカチオン性基の置換度(D. S.)=0.04、糊化開始温度46℃、粘度は20%、30℃で60センチボイズであった。

#### 【0013】比較例1

実施例1において3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライドを3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドにした以外は実施例1と同様にしてカチオン変性澱粉を得た。得られた澱粉のカチオン性基の置換度(D. S.)=0.04、糊化開始温度48℃、粘度は20%、30℃で90センチボイズであった。

#### 比較例2

実施例1において3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライドを2-ジエチルアミノエチルクロライドにする以外は実施例1と同様にしてカチオン変性澱粉を得た。得られた澱粉のカチオン性基の置換度(D. S.)=0.05、糊化開始温度45℃、粘度は20%、30℃で80センチボイズであった。

#### 【0014】実施例7

ドデセニル無水コハク酸24部、上記実施例1~6、比較例1~2で得られたカチオン変性澱粉の20%水溶液30部及びビオン交換水146部を80℃に加熱しホモミキサーにて予備分散し同温度を保ちながらホモジナイザーを2回通して分散させ、冷却後、350メッシュの篩にて▲ろ▼過し水性エマルジョンを得た。得られた水性エマルジョンを100mlメスシリンダーに移し、室温で放置した。乳化層の容積(ml)の経時変化で保存

安定性の試験を行った。また、ブランクとしてカチオン変性澱粉を添加しないものについても同様に行った。結果は表1に示した。

【表1】

サイズ剤	乳化安定性 (ml) (経時変化)			
	調製時	4時間	1 日	1週間
実施例1	100	100	96	92
実施例2	100	100	94	88
実施例3	100	100	98	94
実施例4	100	100	94	90
実施例5	100	100	96	93
実施例6	100	100	95	92
比較例1	100	85	82	分離
比較例2	100	82	74	分離
ブランク	100	分離	分離	分離

## \* 実施例7

叩解済みバルブスラリー (LBKP, 400 c · s. f) に実施例7で調製したサイズ剤を、気乾バルブ重量に対して、それぞれ固形換算し、3重量%に相当する量を添加し、常法に従い手抄試験器 (TAPPI · スタンダードマシン) を用い、坪量60 g/m<sup>2</sup> 相当の手抄紙を調製し、ステキヒトサイズ度試験をし保存安定性をみて、表2の結果を得た。

【表2】

サイズ剤	ステキヒトサイズ度 (秒) (経時変化)			
	調製時	4時間	1 日	1週間
実施例1	25	25	23	22
実施例2	24	23	22	21
実施例3	26	24	23	22
実施例4	25	23	21	22
実施例5	24	25	23	23
実施例6	26	24	23	23
比較例1	22	18	13	分離
比較例2	21	16	13	分離
ブランク	18	分離	分離	分離

\*

## 【0015】実施例9

実施例7においてドデセニル無水コハク酸の代わりにステアリルケテンダイマーを用いる以外は実施例7と同様にして水性エマルジョンを得て、その保存安定性試験を行ない表3に結果を示した。

【表3】

サイズ剤	乳化安定性 (ml) (経時変化)			
	調製時	4時間	1 日	1週間
実施例1	100	100	98	96
実施例2	100	100	98	92
実施例3	100	100	96	93
実施例4	100	100	97	94
実施例5	100	100	95	91
実施例6	100	100	96	95
比較例1	100	84	82	80
比較例2	100	83	80	80
ブランク	100	分離	分離	分離

実施例9で調製したサイズ剤を用いて実施例8と同様に \*た。  
 してステキヒトサイズ度試験を行い結果を表4に示し\* 【表4】

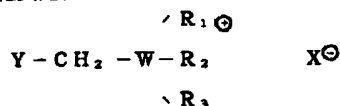
サイズ剤	ステキヒトサイズ度(秒) (経時変化)			
	調製時	4時間	1日	1週間
実施例1	26	26	24	23
実施例2	24	24	23	22
実施例3	25	24	23	23
実施例4	25	25	24	22
実施例5	24	24	22	21
実施例6	26	26	23	24
比較例1	23	18	14	13
比較例2	21	17	14	14
ブランク	19	分離	分離	分離

【0016】

【発明の効果】表1～表4より判る様に本発明のサイズ  
 剤は、従来品に比べて乳化安定性が高く、サイズ度も高

くかつ経時変化によるサイズ度の低下も従来品の様に著  
 しくないので極めて実用的価値の高いものである。

20 【化5】



ただし、式中、Yは $\text{CH}_2-\text{CH}-$  (Mはハロゲン原子) 又は $\text{CH}_2-\text{CH}-$   
 $\begin{array}{c} | \\ \text{M} \end{array} \quad \begin{array}{c} | \\ \text{OH} \end{array}$

、 $\text{R}_1$ はH、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{O}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}$ より選ばれる  
 基、 $\text{R}_2$ は $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{O}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}$ より選ばれる基  
 、 $\text{R}_3$ は $-\text{H}$ 、 $-\text{O}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}$ より選ばれる基、 $\text{X}^\ominus$ はアニオンを示  
 す。